第 27 卷 第 5 期 2015 年 9 月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.5 Sep. 2015

5383铝合金与907钢和铝青铜早期电偶腐蚀的平面分布

姚 希[1] 蔡 超[2] 李劲风[1] 宋亮亮[1] 刘丹阳[1]

1. 中南大学材料科学与工程学院 长沙 410083;
2. 宁夏大学化学化工学院 银川 750001

摘要: 通过电偶电流测试和腐蚀形貌观察等方法,研究了5383铝合金分别与907钢和铝青铜组成的两种电偶体系的早期电偶腐蚀平面分布。研究结果发现,两种电偶对中5383铝合金为阳极,907钢和铝青铜则始终为阴极受到保护;5383铝合金的腐蚀形貌有亚稳点蚀、不规则点蚀和类丝状腐蚀;电偶电流随时间变化规律相似,即腐蚀初期电流迅速降低,之后趋于稳定;与偶接点的距离增大,电偶电流降低,且远端的电流分布较为均匀;5383铝合金与907钢偶接时比与铝青铜偶接时大部分区域电流密度更小,但电偶腐蚀更加集中于2 mm内的区域。

关键词: 电偶腐蚀 平面分布 铝合金 907钢 铝青铜

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)05-0419-06

Early Stage Galvanic Corrosion of 5383 Al Alloy Coupled with 907 Steel and Aluminum Bronze in 3.5%NaCl Solution

YAO Xi[1], CAI Chao[2], LI Jinfeng[1], SONG Liangliang[1], LIU Danyang[1]

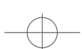
1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750001, China

Abstract: Galvanic corrosion performance of 5383 Al alloy coupled with 907 steel and aluminum bronze respectively in the early stage was studied by galvanic current test and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the 5383 Al alloy acted as anodes for the two galvanic couples, while 907 steel and aluminum bronze were cathode. The corrosion morphology of 5383 Al alloy could be metastable pitting, irregular stable pitting and filiform-like corrosion. The galvanic current density I_g of two couples varied similarly with immersion time, they decreased at the beginning and then became stable. The galvanic current density decreased with the increase of distance from the couple joint, and it became uniform in the far end. Compared with the couple 5383 Al alloy/aluminum bronze, the galvanic corrosion for couple 5383 Al alloy/907 steel was less severe, but it was more concentrated with in an area of 2 mm nearby the joint line.

Key words: galvanic corrosion, plane distribution, Al alloy, 907 steel, aluminum bronze

定稿日期: 2014-12-20
基金项目: 国家自然科学基金项目 (21363018) 资助
作者简介: 姚希,女,1991年生,硕士生
通讯作者: 李劲风,E-mail: lijinfeng@csu.edu.cn,研究方向为铝合金(铝锂合金)及其腐蚀与防护
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.376



1 前言

5383铝合金是在5083铝合金的基础上添加微量Cu、Zn元素发展起来的新型船用铝合金。该铝合金不仅具有与5083铝合金相当的可焊性、成型工艺性能、塑性，而且具有更好的抗腐蚀性能和更高的焊接强度，现已广泛应用于船舶的上层建筑，快艇或游艇的艇体，鱼雷壳体，鱼雷水缸等船舶结构领域[1,2]。5383铝合金虽然具有良好的抗腐蚀性能，但在海水环境中与自腐蚀电位更高的材料发生电接触时，容易发生电偶腐蚀。船舶结构中往往同时用到铝合金船体结构、低碳钢船体结构[3]、青铜合金螺旋桨[4]和管路结构[5]，在这些异种合金的连接处极易发生严重的腐蚀失效从而造成船舶事故[6]，因此研究异种合金之间的电偶腐蚀具有重要意义。

电偶腐蚀又称为接触腐蚀[7]，是由于同电极电位较高的金属接触而引起的腐蚀速度增大的现象。在腐蚀电偶中作为阳极的材料由于腐蚀加速而易于产生腐蚀失效。在给定阴阳极面积比的条件下，电偶对间距越大，则电偶电流密度越小[8]。电偶电流通常会集中在离接触点较近的阳极表面上进行，结果相当于把阳极的有效面积缩小，使阳极局部表面上溶解速度很大，从而使阴、阳极界面附近区域往往成为裂纹萌生区域，易造成腐蚀失效事故[9,10]。

对于偶对间距影响的研究，较多地集中在简单地将两个金属电极放置在不同距离上，而对同一电偶体系中不同位置点的电偶腐蚀分布情况的研究较少。肖葵等[11]在黄铜/碳钢偶对中发现偶接处电偶电位呈梯度分布。Jia等[12]、Fushimi等[13]和Song等[14,15]的研究也发现平面电偶腐蚀时，电偶电位及电偶电流在空间上存在梯度分布。但目前尚没有对于船舶常用材料5383铝合金与907钢和铝青铜之间电偶腐蚀规律的相关研究报道。

本文选取5383铝合金、907钢和一种铝青铜为实验材料，制作出5383铝合金/907钢和5383铝合金/铝青铜模拟电偶腐蚀样品，研究了面积比为1∶1的电偶对的早期电偶电流平面分布，并对5383铝合金的腐蚀形貌进行了观察。

2 实验方法

用于测量电偶电流和电偶电位的模拟电偶腐蚀样品如图1所示。电偶腐蚀样品都由一块阴极材料(907钢或铝青铜) 和5片阳极材料 (5383铝合金) 组成。阴极与阳极的总面积一致，均为2 cm^2。五片阳极的中心与阴极的距离依次为2.0，4.2，6.4，8.6和10.8 mm，分别编号为1#~5#区域。电极背面焊接导线，绝缘层距离为0.2 mm。电偶腐蚀样品由环氧树

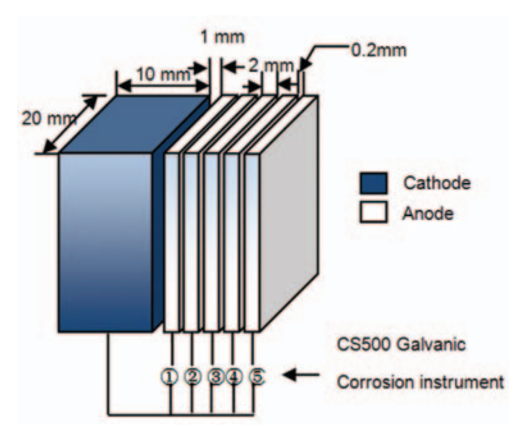


图1 模拟电偶腐蚀样品示意图

Fig.1 Schematic diagram of simulated galvanic corrosion sample

脂密封，仅上表面 (测试面) 暴露，并经打磨、抛光、风干后备用。

该电偶腐蚀样品可用于模拟测量距偶接点不同距离区域的电偶电流，从而研究电偶腐蚀的平面分布。电偶对中每一片阳极承担的电偶电流密度I_g分布情况可以通过CS500电偶腐蚀仪进行测量。每完成一片阳极的电偶电流测试，需要重新处理电偶腐蚀样品的测试表面，再进行下一次测试。测试时采样频率为1 Hz，测试过程不引入外接电阻。

腐蚀介质为3.5%NaCl溶液，温度25 ℃。测试时电偶腐蚀样品浸泡于800 mL NaCl溶液中，测试时间10000 s。

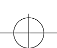
极化曲线采用CHI 660B电化学工作站进行测量。参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)，对电极为铂电极。测试时扫描速率为1 mV/s，5383铝合金、907钢和铝青铜的电位扫描范围分别是−1.0~−0.1，−1.0~−0.1和−0.9~0 V_{SCE}。

采用SIRION200扫描电子显微镜 (SEM) 观察浸泡10000 s后电偶腐蚀样品中5383铝合金的表面腐蚀形貌。腐蚀形貌观察前，采用5%H_3PO_4+2%CrO_3溶液将5383铝合金表面腐蚀产物清除，而后分别观察1#~5#区域的表面腐蚀形貌。

3 结果与讨论

3.1 开路电位和极化曲线

3种合金在3.5%NaCl溶液中的开路电位-时间曲线如图2所示。其中5383铝合金开路电位约为−0.76 V_{SCE}，铝青铜的开路电位约为−0.25 V_{SCE}，两者较为稳定。907钢的开路电位从开始时的−0.43 V_{SCE}迅速下降并逐渐趋于平稳，400 s时已接近−0.6 V_{SCE}。由此可见电偶腐蚀中5383铝合金/907钢电偶对的电位差明显小于5383铝合金/铝青铜电偶对的电位差。



3种合金在3.5%NaCl中的的极化曲线如图3所示，其拟合结果见表1。由表1中的数据可知，907钢和铝青铜的自腐蚀电位 E_{corr} 和极化电阻 R_p 均高于5383铝合金，其自腐蚀电流 I_0 均远低于5383铝合金，且低了将近一个数量级。从以上数据可以得出结论，5383铝合金的腐蚀倾向最大。故在5383铝合金/907钢和5383铝合金/铝青铜两种电偶对中，5383铝合金都将作为阳极加速腐蚀，而907钢和铝青铜都将作为阴极受到保护。

3.2 电偶电流及其平面分布

5383铝合金/907钢电偶对的1#和2#区域电偶电流-时间曲线如图4所示，3#、4#和5#区域的电偶电流-时间曲线与2#区域类似。在整个测试样品表面，测试时间段10000 s内5383铝合金都是承担阳极电流，其中1#区域的阳极电流密度一直明显高于其他区域，而907钢作为阴极受到保护。电偶电流密度 I_g 在开始时迅速降低，后趋于稳定。其中2#~5#电极在约1000 s以内能够达到相对稳定，而1#电极电流最大且达到稳定所需的时间也最长，大约需要2000 s。

5383铝合金/铝青铜电偶对的1#和2#区域电偶电流-时间曲线见图5。3#、4#和5#区域的电偶电流-时间曲线与2#区域类似。从图中可以看出，各区域上的电偶电流随时间变化规律与5383铝合金/907钢电偶对类似，即开始时迅速降低，之后随时间延长而趋于稳定。该电偶对中各区域的电流密度在1000 s内可以达到稳定状态。1#区域的电偶电流密度略高于其他区域，但与5383铝合金/907钢电偶对相比，差别明显减小。

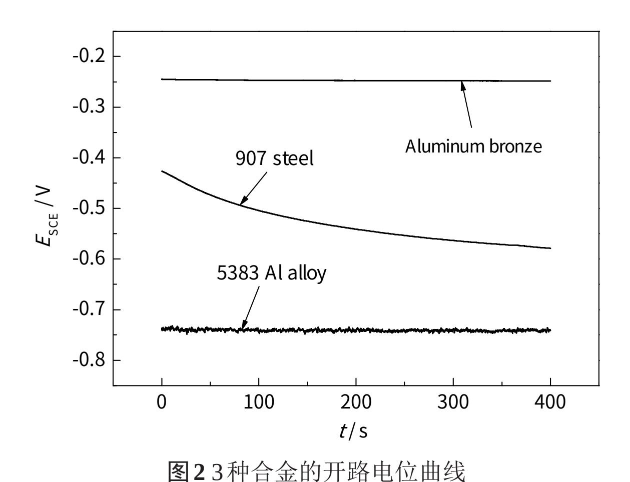


图2 3种合金的开路电位曲线

Fig.2 Open circuit potential curves of three alloys

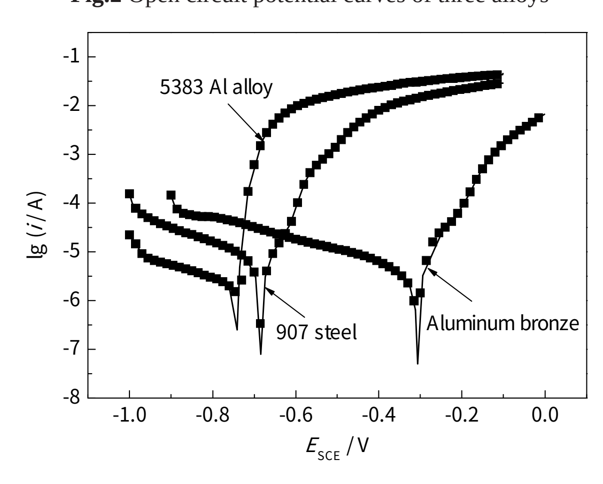


图3 3种合金的极化曲线

Fig.3 Potentiodynamic polarization curves of three alloys

表1 3种合金的腐蚀参数

Table 1 Corrosion parameters of three alloys

Alloy	E_{corr} / V_{SCE}	I_0 / A·cm^{-2}	R_p / Ω·cm^2
5383 Al alloy	−0.74348	8.03×10^{-5}	324.79
907 steel	−0.68473	9.82×10^{-6}	2656.08
Aluminum bronze	−0.31033	6.75×10^{-6}	3864.49

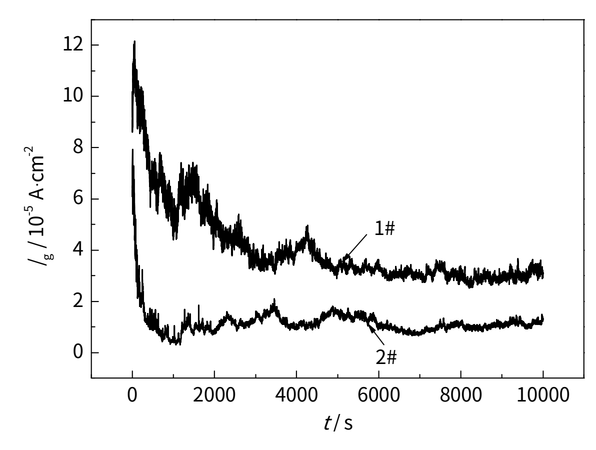


图4 5383铝合金/907钢电偶对中1#和2#区域的电偶电流密度-时间曲线

Fig.4 I_g-time curves of 1# and 2# areas in 5383 Al alloy/907 steel galvanic couple

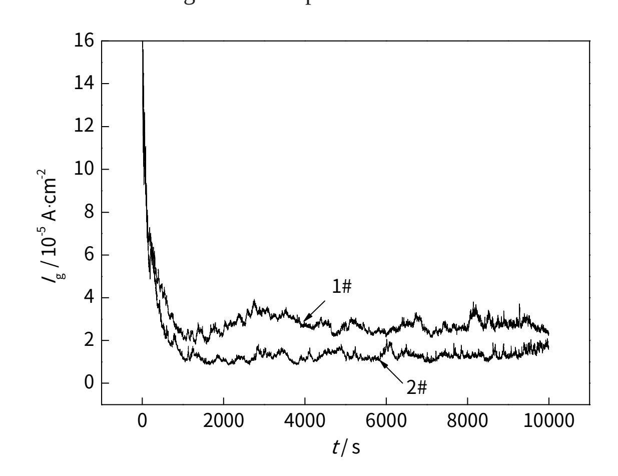
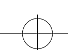


图5 5383铝合金/铝青铜电偶对中1#和2#区域的电偶电流密度-时间曲线

Fig.5 I_g-time distribution of 1# and 2# areas in 5383 Al alloy/aluminum bronze galvanic couple



将10000 s浸泡过程中前60 s (初期) 的电偶电流密度平均值进行统计，得到如图6所示的电流密度在初期的平面分布图，其中距离是指偶接点分别与1#~5#区域的中心的距离。从图中可以看出，随距离增加，电偶电流密度呈递减趋势，并于一定距离后趋向均匀。5383铝合金/铝青铜电偶对各区域电偶电流密度更大，但集中程度更小。

2000~10000 s内的稳定期电偶电流密度平面分布如图7所示，可以发现如下2个非常明显的现象。(1) 两种电偶对的5383铝合金1#区域承担的电偶电流密度明显大于其他电极，而2#-5#区域的电流均匀分布，表明电偶腐蚀具有明显的距离效应；距离越远，电偶腐蚀程度明显降低。(2) 5383铝合金/907钢电偶对中5383铝合金2#~5#区域的电偶电流密度均小于5383铝合金/铝青铜电偶对中5383铝合金相应区域而1#区域刚好相反，说明与907钢偶接时，虽然大部分区域电流比5383铝合金/铝青铜电偶对更小，但距离效应更加明显，随偶接距离由2.0增加至4.2 mm，其电偶电流密度下降幅度更大，而且与偶接点距离2 mm内的1#区域电偶电流密度已接近5383铝合金剩余区域的电偶电流密度之和。

3.3 电偶腐蚀形貌的平面分布

图8所示为与907钢偶接10000 s后的5383铝合金不同距离位置腐蚀形貌。其中，1#区域腐蚀最为严重，存在多处大面积连续分布的类丝状腐蚀[16]，且零散分布较多形貌不规则、尺寸达到近10 μm的点蚀 (图8a)。随与偶接点距离增加，5383铝合金的2#区域 (4.2 mm) 也观察到类丝状腐蚀，但腐蚀面积明显降低，同时不规则点蚀尺寸减小 (图8b)。随与偶接点距离进一步增大至6.4 mm以上，连续的类丝状腐蚀较少，以零散分布的点蚀 (包括箭头所指的尺寸小于3 μm、形貌呈圆形的亚稳点蚀) 为主 (图

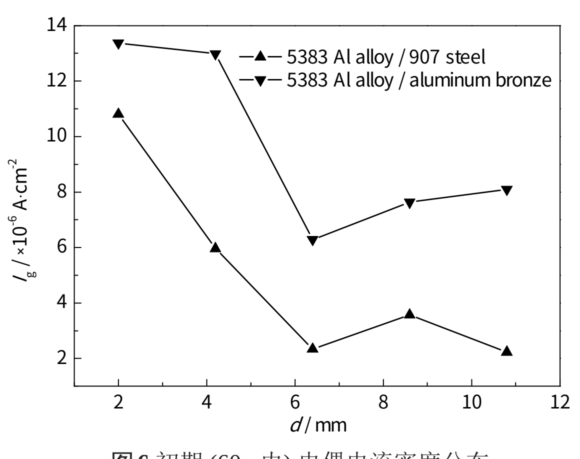


图6 初期 (60 s内) 电偶电流密度分布

Fig.6 I_g distribution at initial stage (60 s)

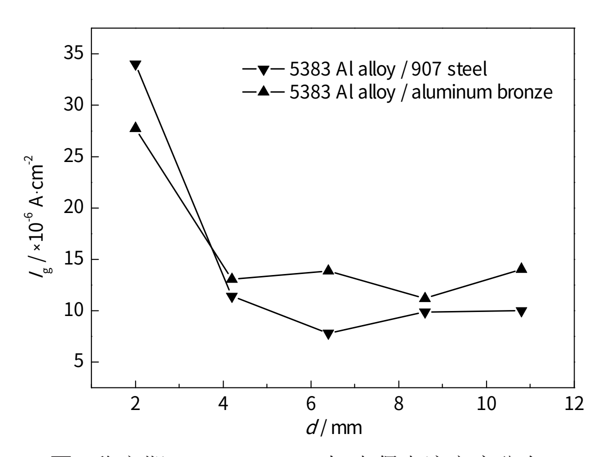


图7 稳定期 (2000~10000 s内)电偶电流密度分布

Fig.7 I_g distribution at stable stage (2000~10000 s)

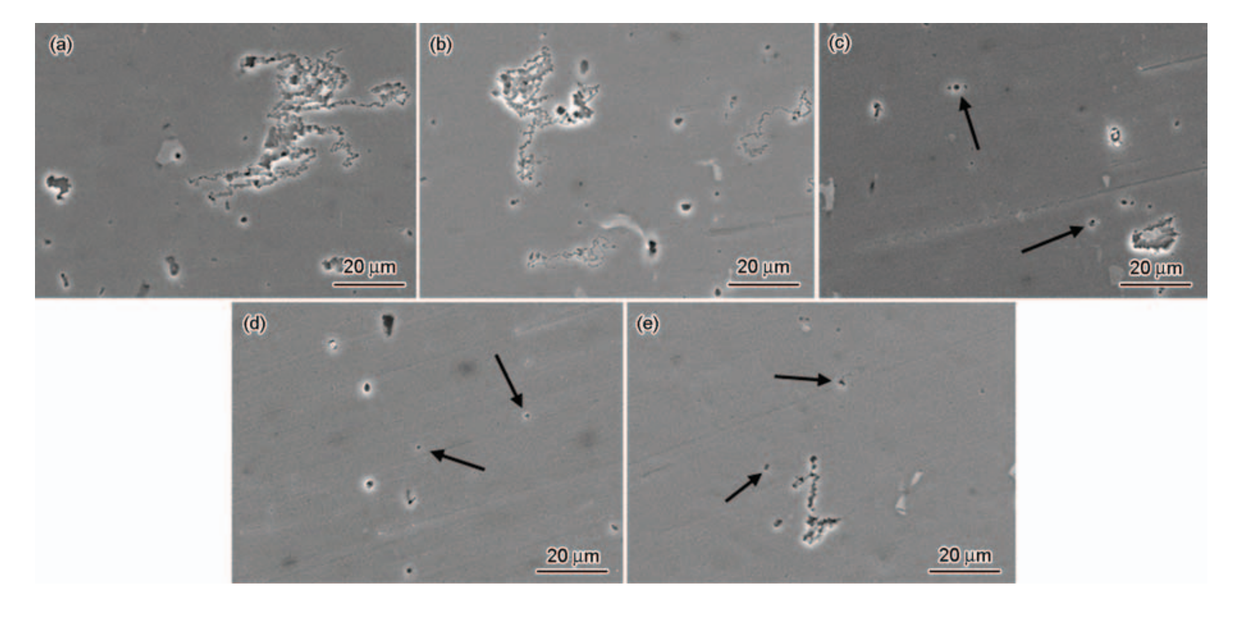
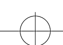


图8 5383铝合金/907钢电偶对中5383铝合金的腐蚀形貌

Fig.8 Corrosion morphologies of 1# (a), 2# (b), 3# (c), 4# (d) and 5# (e) areas in 5383 Al alloy/907 steel couple



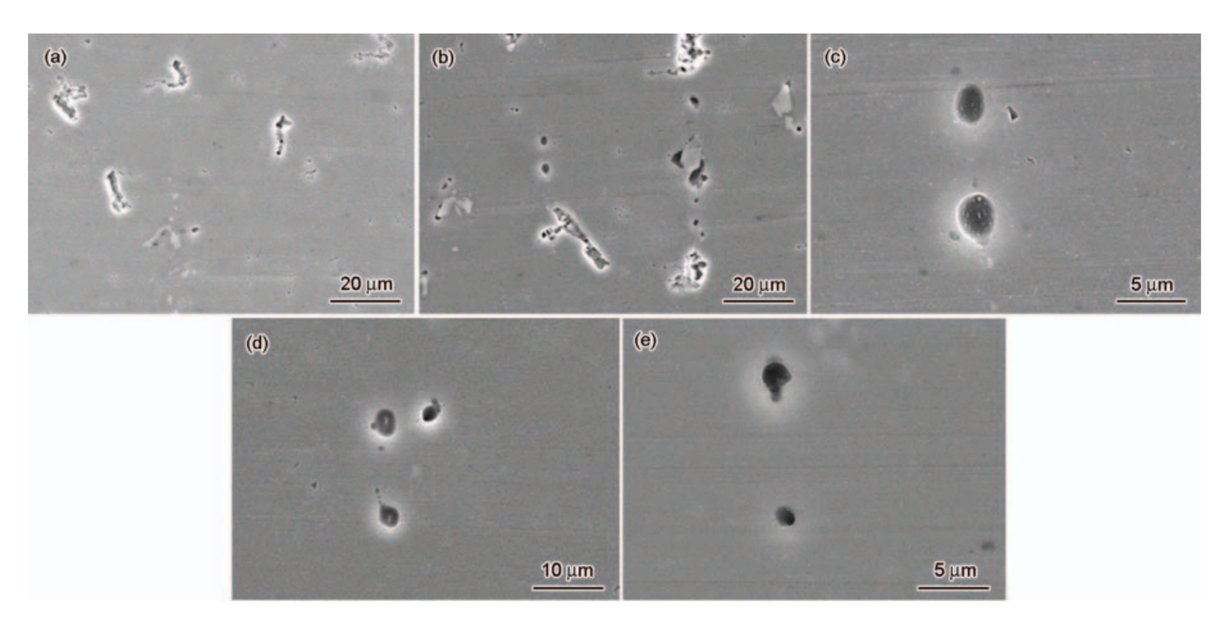


图9 5383铝合金/铝青铜电偶对中的5383铝合金腐蚀微观形貌

Fig.9 Corrosion morphologies of 1# (a), 2# (b, c), 3# (d) and 5# (e) areas in 5383 Al alloy/aluminum bronze couple

8c~e)。这种腐蚀形貌分布表明，随与偶接点的距离增加，腐蚀程度 (即腐蚀速度) 降低，与电偶电流测试的结果相吻合。

图9所示为与铝青铜偶接10000 s后不同距离处5383铝合金的腐蚀形貌。电偶电流较大的1#和2#区域出现较多形状呈长条形的点蚀，类似于长度较短的类丝状腐蚀 (图9a和b)，同时还可以观察到零散分布、尺寸小于3 μm、形貌呈圆形的亚稳点蚀 (图9c)。当与偶接点距离增加至6.4 mm以上，3#~5#区域的5383铝合金表面腐蚀形貌基本一致，只观察到零散分布的亚稳点蚀 (图9d和e)。

上述腐蚀形貌同样表明，与铝青铜发生电偶腐蚀时，5383铝合金电偶腐蚀程度 (即腐蚀速度) 随与偶接点的距离增加而降低；与其电偶电流的分布规律一致。

综合比较5383铝合金与907钢及铝青铜偶接的电偶腐蚀照片，可以明显发现与907钢偶接时，5383铝合金近偶接点区域的类丝状腐蚀面积更大，而远端的点蚀形貌区别不大。这说明与907钢偶接时，电偶腐蚀更加集中于2 mm距离内的区域，由于电偶腐蚀造成的局部腐蚀失效倾向更大。上述两种电偶对腐蚀形貌分布的差异与其电偶电流的分布特征一致。

4 结论

(1) 5383铝合金/907钢和5383铝合金/铝青铜电偶对中5383铝合金为阳极且发生腐蚀，907钢和铝青铜则始终为阴极受到保护。

(2) 5383铝合金的腐蚀形貌有亚稳点蚀、不规则点蚀和类丝状腐蚀，其中腐蚀较严重区域发生大面积类丝状腐蚀，而腐蚀程度较轻的区域仅出现亚稳点蚀。

(3) 两种电偶对的电偶电流随时间变化规律相似，即腐蚀初期电流迅速降低，之后稳定在一个较低的水平。

(4) 两种电偶对的电偶电流均随与偶接点的距离增大而降低，偶接点远端的电流分布较为均匀，且稳定后分布更为均匀。

(5) 5383铝合金与907钢偶接时比与铝青铜偶接时大部分区域电偶电流密度更小，但电偶腐蚀更加集中于2.0 mm距离内的区域，由于电偶腐蚀造成的腐蚀失效倾向更大。

参考文献

[1] Deschamps A, Peron S, Brechet Y, et al. High temperature cleavage fracture in 5383 aluminum alloy [J]. Mater. Sci. Eng., 2001, A319: 583

[2] 姬书得, 张利国, 刘震磊等. 5383铝合金搅拌摩擦焊接头耐腐蚀性降低的原因与改善方法研究 [J]. 金属铸锻焊技术, 2011, 40(3): 10

[3] 黄晓艳, 刘波. 舰船用结构材料的现状与发展 [J]. 船舶结构, 2004, (3): 21

[4] 董立峰. ZQMn12-8-3-2高锰铝青铜在2.4%NaCl溶液中的空蚀行为 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(6): 485

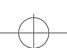
[5] 韩忠, 江伟明, 林海潮等. 海水管路系统中铝青铜腐蚀行为的研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(3): 188

[6] 王曰义. 海水冷却系统的腐蚀及其控制 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 56

[7] 曹楚南. 腐蚀电化学原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 43

[8] 陈兴伟, 吴建华, 王佳等. 电偶腐蚀影响因素研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(4): 363

[9] 肖葵, 董超芳, 李晓刚等. AZ91D镁合金电偶腐蚀的扫描Kelvin



探针研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(9): 1589

[10] 皇甫淑君, 王佳, 韩霞等. 黄铜-16Mn钢在氯化钠溶液中腐蚀电化学的分布行为 [J]. 物理化学学报, 2008, 24(12): 2275

[11] 张大磊, 王伟, 金有海等. 丝束电极研究镀锌层存在点缺陷的锌/钢电偶腐蚀行为 [J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(9): 2168

[12] Jia J X, Song G L, Atrens A. Influence of geometry on galvanic corrosion of AZ91D coupled to steel [J]. Corros. Sci., 2006, 48: 2133

[13] Fushimi K, Naganuma A, Azumi K, et al. Current distribution during galvanic corrosion of carbon steel welded with type-309 stainless steel in NaCl solution [J]. Corros. Sci., 2008, 50: 903

[14] Song G L. Potential and current distributions of one-dimensional galvanic corrosion system [J]. Corros. Sci., 2010, 52: 455

[15] Jia J X, Song G L, Atrens A. Influence of geometry on galvanic corrosion of AZ91D coupled to steel [J]. Corros. Sci., 2006, 48: 2133

[16] 谭星, 蔡超, 李劲风. 不同湿度及初始浓度$MgCl_2$液滴下Al-Mg-Si合金的腐蚀行为 [A]. 中国腐蚀电化学及测试方法专业委员会2012学术年会论文集 [C]. 成都: 中国腐蚀与防护学会腐蚀电化学及测试方法专业委员会, 2012